

## GROWING OF GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

Publication number: JP60065798 (A)

Publication date: 1985-04-15

Inventor(s): HASHIMOTO MASAFUMI; AKASAKI ISAMU

Applicant(s): TOYODA CHUO KENKYUSHO KK

Classification:

- international: C30B25/02; C30B29/38; C30B29/40; H01L21/205; C30B25/02; C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B25/02; C30B29/38; C30B29/40; H01L21/205

- European: C30B25/02

Application number: JP19830172486 19830919

Priority number(s): JP19830172486 19830919

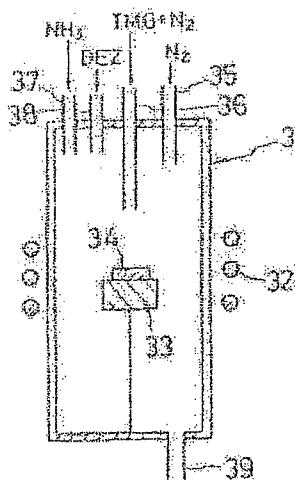
Also published as:

JP3031678 (B)

JP1668214 (C)

## Abstract of JP 60065798 (A)

PURPOSE: To produce a uniform and thin GaN single crystal layer having excellent blue-light emitting characteristics, etc., at a low cost, by using an organic gallium compound, ammonia and N<sub>2</sub> carrier gas, and carrying out the vapor- phase deposition of a GaN single crystal on a heated single crystal substrate. CONSTITUTION: A single crystal sapphire substrate 34 is placed on the susceptor 33 in the cylindrical quartz reaction tube 31. N<sub>2</sub> gas is introduced as a carrier gas into the reaction tube through the inlet 35 attached to the top of the reaction tube 31, and at the same time, the single crystal substrate 34 is heated with the high- frequency coil 32. Thereafter, an organic gallium compound (e.g. trimethyl gallium) is introduced through the inlet 36 together with N<sub>2</sub> carrier gas, and at the same time, NH<sub>3</sub> is introduced through the inlet 37 to effect the growth of an n type GaN single crystal on the sapphire single crystal 34. Then, diethyl zinc is introduced together with N<sub>2</sub> carrier gas through the inlet 38 to effect the growth of the Zn-doped i-type GaN single crystal on the n type GaN single crystal layer.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-65798

⑬ Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)4月15日
C 30 B 29/38 25/02		6542-4G 6542-4G	
// C 30 B 29/40 H 01 L 21/205		6542-4G	
		7739-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム単結晶の成長方法

⑯ 特願 昭58-172486

⑰ 出願 昭58(1983)9月19日

⑱ 発明者 橋本 雅文 名古屋市緑区鳴海町字乙子山84番地の1 豊田中研鳴海社  
宅内

⑲ 発明者 赤崎 勇 名古屋市天白区天白町大字平針字黒石2845の256番地

⑳ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉑ 代理人 弁理士 萩 優美 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

窒化ガリウム単結晶の成長方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび実質的に  $N_2$  ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上に GaN 単結晶を気相成長させることを特徴とする、窒化ガリウム単結晶の成長方法。
- (2) 得られる GaN 単結晶が n 形 GaN 単結晶である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび  $N_2$  ガスに亜鉛供給源を添加して、亜鉛ドープ n 形の GaN 単結晶を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび  $N_2$  ガスを用いて n 形の第1 GaN 単結晶層を気相成長させ、次いで該有機ガリウム化合物、アンモニアおよび  $N_2$  ガスに亜鉛供給源を添加して該第1 GaN 単結晶層上に亜鉛ドープ i 形

第2 GaN 単結晶層を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (5) 有機ガリウム化合物がトリ低級アルキルガリウムである特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか1項記載の方法。
- (6) 亜鉛供給源がジ低級アルキル亜鉛である特許請求の範囲第4又は第5項記載の方法。
- (7) 単結晶基板がサファイア単結晶から成る特許請求の範囲第1ないし第6項のいずれか1項記載の方法。
- (8) トリメチルガリウム、アンモニアおよび  $N_2$  キャリアガスを用いて 900°C ~ 1100°C に加熱したサファイア単結晶基板上に n 形 GaN 単結晶の気相成長を行って膜厚 10  $\mu m$  以下の第1 GaN 単結晶層を得、次にトリメチルガリウム、アンモニア、  $N_2$  ガスおよびジエチル亜鉛を用いて上記温度範囲に維持した第1 GaN 単結晶層上に亜鉛ドープ i 形 GaN 単結晶を気相成長させて膜厚 0.3 ~ 2  $\mu m$  の第2 GaN 単結晶層を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載

の方法。

#### 5 発明の詳細を説明

本発明は窒化ガリウム (GaN) 単結晶の成長方法に関するものである。

窒化ガリウムはバンドギャップが 3.4 eV と広く、青色発光素子用材料として期待されている化合物半導体であるが、従来の単結晶成長法では良い均質且つ大面積の結晶が得にくかった。従来の方法では、一般に GaN を Ga-HCl-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> 系のハライド気相成長法によりサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長させている。具体的には、第 1 図に示すような成長装置により GaN 単結晶を成長させている。即ち、電気炉 11 内に反応管 12 を設け、N<sub>2</sub> ガス中で約 1000 °C に加熱したガリウム (Ga) 13 上に HCl を流して Ga を塩化物の形で送り、導入管 14 から吹出した NH<sub>3</sub> と化合させて約 960 °C の基板 15 上に GaN 単結晶を成長させる。

特に発光素子に使用するための GaN 結晶は、第 2 図に示すように、サファイア基板 21 上に

n 形 GaN 結晶 22 を成長させ、次に Zn 蒸気を用いて Zn をドープした高抵抗 i 形 GaN 結晶 23 を成長させている。この i 形層 23 は 1 μm 以下と薄くしないと動作電圧が上昇し問題となるため膜厚制御が重要となる。

しかし、上記ヘライド成長法は以下のようないくつかの問題点を有する。

① NH<sub>3</sub> の吹出口付近でしか良質の GaN 結晶が成長せず、成長領域が狭いため、結晶の均一性および収率性が悪い。

② GaN 層を数 μm と薄くすると、基板上に局所的な核成長しか起きず、アイランド状になる。従って 10 μm 以下の均一な膜厚の結晶成長は難かしい。膜厚が厚くなると、サファイア基板と GaN の熱膨張係数との差から、結晶にクラックが入り易くなり、電子化の歩留りが悪化する。

③ 上記②のアイランド成長の欠点を補うため成長速度を速くすると、i 形 GaN 層の膜厚制御が困難となる。従って従来法で作製した

結晶を使用して発光素子をつくると、動作電圧が i 形層の厚みによりきまるため、動作電圧のはらつきが大きく、発光素子の歩留りが悪い。

以上の問題を解決する方法として、トリメチルガリウム (TMG) と NH<sub>3</sub> とを用い、H<sub>2</sub> ガスをキャリヤガスとしてサファイア基板上に GaN 単結晶を成長させる有機金属気相成長法が提案された。

しかしながら、従来の上記有機金属気相成長法では、ハライド気相成長法と同様、GaN 層が数 μm と薄い場合、アイランド状成長が起きて均一な薄膜を作製できない。膜厚を厚くすると結晶にクラックが入り易くなる。

従って、本発明の目的は、均一な薄い GaN 単結晶層が得られる結晶成長法を提供することにある。

本発明の別の目的は、青色発光特性の良い GaN 単結晶の量産可能且つ経済的な成長方法を提供することにある。

本発明者等は、GaN 単結晶の有機金属気相成長法において、キャリアガスとして不活性ガスである N<sub>2</sub> ガスを用いた場合、均一な 10 μm 以下の薄膜状の GaN 単結晶を作製し得ること、およびかかる方法で得られた i 形 GaN 単結晶が著しい青色発光特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

従来の GaN 結晶の有機金属気相成長法においては、H<sub>2</sub> ガスのような活性ガス雰囲気中でないと品質の良い GaN 単結晶を成長させ得ないと思考されていた。従って、N<sub>2</sub> ガス雰囲気中で均一な GaN 単結晶が成長することは予想外である。

本発明による窒化ガリウム (GaN) 単結晶の成長方法は、有機ガリウム化合物、アンモニアおよび実質的に N<sub>2</sub> ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上に GaN 単結晶を気相成長させることを特徴とする。

有機ガリウム化合物、アンモニアおよび N<sub>2</sub> キャリアガスのみを用いる場合、n 形 GaN 単結晶が得られる。一方これらの原料に更に亜鉛の上

うなp形不純物を供給する原料、例えば有機亜鉛化合物、を添加すると、i形GaN単結晶が得られる。

発光素子に使用するためのGaN単結晶は、通常約10μm以下の方形GaN単結晶層上に、通常約0.3~2μmの亜鉛ドープi形GaN単結晶層を形成させることにより得られる。

n形GaN単結晶およびi形GaN単結晶の成長工程における成長条件(例えば原料、単結晶基板等)は、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを用いる以外は従来のH<sub>2</sub>キャリアガスを用いるGaN単結晶の有機金属気相成長法における条件を用いることができるが、例えば次の通りである。

上記有機ガリウム化合物は、アンモニアと反応してGaNを生成するものであれば使用し得るが、通常トリメチルガリウム(TMG)、トリエチルガリウム等の低級トリアルキルガリウムが使用され、これらの中で好ましいのはトリメチルガリウムである。該化合物はガスの形体でN<sub>2</sub>キャリアガスにより反応系に送られる。

上記有機ガリウム化合物とアンモニアの供給割合は、該ガリウム化合物1モル当りNH<sub>3</sub>が通常0.1~1×10<sup>4</sup>L、好ましくは0.2~0.4×10<sup>4</sup>Lである。

キャリアガスはN<sub>2</sub>ガスのみから成るのが好ましいが、不純物量、例えば10(体積) %以下の量でアルゴンのような不活性ガスを含んでもよい。N<sub>2</sub>ガスは通常、アンモニアの約10倍量(又は有機ガリウム化合物1モル当り約2×10<sup>4</sup>Lの量)で系に導入する。

GaN単結晶層を形成させるための単結晶基板としては、サファイヤ、スピネルのようなアルミナを含む単結晶およびシリコンカーバイド単結晶等が使用し得るが、通常はサファイヤ単結晶が用いられる。該基板は通常850~1200°C、特に有機ガリウム化合物がトリメチルガリウムの場合には900~1100°C、好ましくは940~1050°Cに加熱する。この加熱は高周波加熱器等により局所的に、即ち、該基板のみ加熱するのが好ましい。

このようにして形成されたn形GaN単結晶層

上にZnドープi形GaN単結晶層を形成して発光素子を得る場合、n形GaN層は通常膜厚10μm以下、好ましくは4~8μmとして、上記有機ガリウム化合物およびアンモニアの原料のほかに更に亜鉛供給源を反応系中に導入する。キャリアガスはp形GaN層形成時と同様、N<sub>2</sub>ガスのみから成るのが好ましいが、不活性ガス(例えばアルゴンガス)を含んでもよい。

ドーピング材として使用される亜鉛供給源としては、有機亜鉛化合物、例えばジエチル亜鉛(DEZ)、ジメチル亜鉛のような低級ジアルキル亜鉛; および亜鉛蒸気等を使用し得るが、これらの中で好ましいのは低級ジアルキル亜鉛、特にジエチル亜鉛である。該化合物もまた通常ガスの形体で反応系に送られる。該亜鉛供給源と前記有機ガリウム化合物との供給割合は、Zn:Ga(モル比)が10<sup>-2</sup>:1~1:1、好ましくは5×10<sup>-2</sup>:1~5×10<sup>-1</sup>:1となるよう割合である。

GaN結晶の成長速度は原料、特に有機ガリウム化合物および場合によっては亜鉛供給源の供

給量を変えることにより制御できる。結晶膜厚を所望の厚さに正確に制御するためには、該結晶の成長速度は比較的遅い方が好ましく、通常約2~10μm/時、特に約2~4μm/時の成長速度となるよう原料供給量を調節する。

Znドープi形GaN単結晶は、発光素子として使用する場合、n形GaN単結晶層上に通常0.3~2μm、好ましくは約1μmの膜厚となるまで気相成長させる。

このようにして得られたp形GaN層とi形GaN層から成る単結晶層は均質であり、青色発光特性が優れている。

次に、本発明の単結晶成長方法を、図面および実施例をもって更に詳しく説明する。

#### 実施例

第3図に示す円筒形状の石英反応管31(径60φ; 長さ400mm)内のグラファイト製サセプタ33上に、洗浄したサファイヤ単結晶基板34(C面)(20×20×0.2mm)を置く。キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを反応管31の上端に設けら

このようにして得られたGaN結晶層は均一性が良かった。該結晶層の発光特性を第4図に曲線Aで示す。このGaN結晶層は約430nmの波長にて青色発光(4)が見られた。なお、電流密度を変化させることにより、発光ピーク波長は420~490nmの範囲でシフトする。

キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスの代りにH<sub>2</sub>ガスを使用する以外は上記実施例と同様の条件にてn-GaNおよびi-GaNの単結晶層から成るGaN結晶層をサファイア単結晶基板上に成長させた。その発光特性を第4図中に曲線Bで示す。

本発明の方法によると、従来のハライド気相成長法又はH<sub>2</sub>ガスをキャリアガスとする有機金属氣相成長法と比して均一で品質が良くしかも数μm程度の薄いn-GaN単結晶層を作製できる。かかる均一なn-GaN単結晶薄膜は、その上にp形不純物をドーピングしたi-GaN結晶層を成長させて発光素子を得る基材として極めて有用である。特に、p形不純物として亜鉛を用いたn-GaN-i-GaNから成る単結晶層は、第4図からわかるように、青色発光特性が優れている。

れた導入口35より1.7cc/分の割合で導入する。基板34を、反応管31の外周にサセプタ33の位置に合わせて設けられた高周波コイル32により940~1050°Cに加熱する。次にトリメチルガリウム(TMG)を導入口36より、20cc/分の流速のN<sub>2</sub>ガスを用いて4×10<sup>-5</sup>モル/分の割合で反応管内に導入し、同時にNH<sub>3</sub>を導入口37より150cc/分の割合で導入する。本条件にてドープされないn形GaN単結晶が約3~4μm/時の割合でサファイア単結晶のC面上に層状に成長する。

n-GaNが膜厚約5μmになった時、導入口38より更にジエチル亜鉛(DEZ)を約1×10<sup>-6</sup>モル/分の割合で、150cc/分にて導入するN<sub>2</sub>ガスにより反応管内に導入して、Znドープi形GaN単結晶をn-GaN層上に約1μmの膜厚となるまで成長させる。次にTMGおよびDEZの導入を停止し、加熱を止める。基板34が500~600°Cになった時、NH<sub>3</sub>の導入を停止し、室温程度に冷却した後GaN結晶を成長させた基板34を反応管31から取り出す。

かる改良がなされた原因は現在十分解明されていない。

更に、本発明の方法は有機金属氣相成長法であるため、他のSi、GaAs等の半導体と同様、良質性が良い。また本発明によると、結晶成長速度を有機金属化合物の供給速度によって制御できるため、ハライド氣相成長法では実現できなかった均一で10μm以下の薄いn-GaNおよび1μm程度のi-GaNの膜を、膜厚精度良く作製できる。従って、本発明方法によるGaN結晶発光素子は動作電圧が均一である。また本発明方法によれば、n-GaNおよびi-GaNから成るGaN結晶層の層全体を薄くすることができるので、従来のクラックによる発光素子の不良も阻止し得る。

更にまた、本発明によると、発光素子が低成本で量産できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、従来のハライド氣相成長法によるGaN結晶成長に使用する装置の縦断面模式図、

第2図は、発光素子用GaN結晶の縦断面図、

第3図は、本発明によるGaN結晶成長用装置の縦断面模式図、そして

第4図は、実施例および比較例で得られたGaN結晶発光素子の発光特性を示すグラフである。

図中、

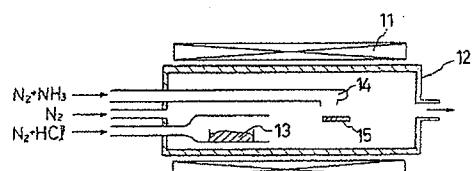
1 2…反応炉、1 3…ガリウム、1 5…基板、  
2 1および3 4…サファイア単結晶基板、2 2…n形GaN単結晶、2 3…i形GaN単結晶、  
3 1…石英反応管、3 2…高周波コイル、3 5…N<sub>2</sub>導入口、3 6…(TMG+N<sub>2</sub>)導入口、3 7…NH<sub>3</sub>導入口、3 8…DEZ導入口、3 9…排気口

特許出願人 (360) 株式会社 畠田中央研究所

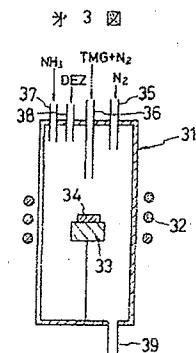
代理人 (弁理士) 勝 美  
(ほか1名)



第 1 図



第 1 図



第 3 図

第 2 図

